

На правах рукописи

РГБ ОД

- 9 снт 2000

СМИРНОВ Андрей Александрович

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ИОННОЙ СУБЛИМАЦИИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ (LiF, NaCl, KCl, KBr, CsI)**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2000

Работа выполнена на кафедре физики Ивановского государственного химико-технологического университета.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Бутман М.Ф.

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор Кудин Л.С.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Максимов А.И.

доктор химических наук, профессор Горохов Л.Н.

Ведущая организация:

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Защита диссертации состоится "27" ноября 2000 г.
в 10 часов в аудитории Г205 на заседании диссертационного совета К.063.11.01 при Ивановском государственном химико-технологическом университете.

Адрес: 153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГХТУ.

Автореферат разослан "26" октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение свойств веществ и химических процессов при высоких температурах является важной проблемой физической химии и химического материаловедения. Информация о закономерностях сублимации материалов и свойствах высокотемпературного пара представляет ценность при решении многих физико-химических проблем, как-то: высокотемпературные синтез, деградация и коррозия материалов, гетерогенный катализ, нуклеация и рост кристаллов, взаимодействие материалов с пучками нейтральных и заряженных частиц, получение коррозионно-устойчивых, оптических пленок и ВТСП-керамик методом осаждения из газовой фазы (CVD-технология), создание селективных источников катион/анион-радикалов для использования в CVD реакторах и многие другие.

В настоящее время известно, что высокотемпературный насыщенный пар имеет сложный химический состав, представленный как нейтральными, так и заряженными компонентами. Проведившиеся до сих пор исследования были, в основном, направлены на получение термохимических характеристик газообразных молекул и ионов, образующихся внутри эффузионной камеры в парах над разнообразными неорганическими соединениями и системами. Исследованиям кинетики сублимации ионных кристаллов уделялось гораздо меньшее внимание, хотя развитие представлений о механизмах сублимации актуально для выбора оптимальных условий проведения высокотемпературных процессов. Более того, совокупный анализ результатов термодинамических и кинетических исследований позволит детально описать физико-химические закономерности парообразования, включая влияющие структурных, стехиометрических и электрических свойств кристаллической поверхности на динамику процесса.

Целью работы являлось изучение кинетики ионной и молекулярной сублимации ионных монокристаллов методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Научная новизна. Впервые масс-спектрометрическим методом изучена кинетика молекулярной и ионной сублимации монокристаллов галогенидов щелочных металлов (ГЩМ). Установлены существенные различия между составами ионных пучков, источниками которых являются эффузионная ячейка Кнудсена или поверхность свободно испаряющегося монокристалла. Предложен новый метод определения знака электрического заряда поверхности и энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов Шоттки в кристаллах ГЩМ на основе анализа температурной зависимости термоэмиссионных токов положительных ионов щелочных металлов. Впервые при исследовании молекулярной сублимации на основе TLK (terrace-ledge-kink) модели и концепции поверхностного заряда проведен анализ наблюдаемых температурных изме-

нений коэффициента испарения, степени фрагментации молекул при ионизации электронным ударом и соотношения олигомерных и мономерных молекул в сублимационном потоке.

Практическая значимость. Полученные данные о закономерностях сублимации монокристаллов ГЦМ дают возможность разработки моделей физико-химических процессов, протекающих на поверхности кристаллов в широком диапазоне температур. Предложенный метод исследования сублимации может быть использован для выяснения структурных и электрических свойств поверхности ионных кристаллов и тонких пленок.

Апробация работы. Основные положения, результаты и выводы докладывались и обсуждались на XXXV Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (1997 г., Новосибирск); Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (1997 г., Саратов); семинаре "Структура и энергетика молекул" (1999 г., Иваново, ИГХТУ); I, II Международных научно-технических конференциях "Актуальные проблемы химии и химической технологии "Химия-97, 99" (1997, 1999 г.г., Иваново, ИГХТУ); Всероссийских научных конференциях "Молекулярная физика неравновесных систем" (1998–2000 г.г., Иваново, ИВГУ); 193rd Meeting of The Electrochemical Society (1998, San Diego, California, USA); 10th International IUPAC Conference "High Temperature Materials Chemistry" (2000, Julich, Germany).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи и тезисы 10 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и библиографии. Общий объем диссертации составляет 172 страницы, включая 13 таблиц и 75 рисунков. Список литературы содержит 206 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, отмечена научная новизна и практическая ценность исследования.

В Главе 1 представлен обзор литературы, посвященной теоретическим основам кинетики сублимации, а также экспериментальным и теоретическим исследованиям свойств поверхности ГЦМ при высоких температурах и кинетики сублимации данных кристаллов.

В Главе 2 приводится подробное описание экспериментальной установки, объектов исследований, а также обоснование методик измерений. Ниже приведены наиболее важные сведения из Главы 2.

Измерения выполнены на магнитном масс-спектрометре МИ 1201, модифицированном для высокотемпературных экспериментов. Источник ионов позволял работать в двух режимах: электронного удара (ЭУ) и термической эмиссии (ТЭ) и, таким образом, представлялась возможность анализировать как молекулярные, так и ионные пучки. Изучение равновесного испарения из ячейки Кнудсена проводилось стандартным способом. При исследовании испарения с поверхности монокристалла использовались свежеосажденные монокристаллические образцы размером $3 \times 3 \times 8$ мм. Образец укреплялся в держателе из керамики или нержавеющей стали, нагреваемом печью сопротивления. Температура измерялась термопарой, прижатой держателем к боковой поверхности кристалла. Для сублимации экспонировалась (100) грань кристалла. Масс-спектры в режиме ЭУ регистрировались при токе эмиссии электронов 1 мА и энергии электронов 50 — 80 эВ. В режиме регистрации ТЭ сублимирующие ионы вытягивались слабым электрическим полем (5×10^4 В м⁻¹), приложенным между поверхностью кристалла и вытягивающим электродом. Образовавшиеся ионы формировались системой электростатических линз в тонкий высокоэнергетический (3 кэВ) пучок. После разделения по массам в магнитном поле ионы регистрировались вторичным электронным множителем в комбинации с электрометрическим усилителем. Чувствительность схемы регистрации по току составляла 10^{-17} А. Вакуум в камере испарителя поддерживался на уровне 10^{-5} Па.

Глава 3 включает полученные результаты и их обсуждение. Ниже приводится краткое содержание Главы 3.

Исследование термоионной эмиссии. Обнаружено, что все исследованные кристаллы в режиме ТЭ за исключением фторида лития эмитируют в измеримых количествах положительные ионы. В случае хлорида калия и иодида цезия наблюдалась также слабая эмиссия отрицательных ионов. Относительные интенсивности токов зарегистрированных ионов, пересчитанные на суммы изотопных разновидностей, представлены в Таблице 1. Анализ приведенных масс-спектров показывает существенные различия между составами ионных пучков, испускаемых из эффузионной ячейки и с поверхности свободно испаряемого монокристалла. Так, при свободной сублимации значительно снижается относительная интенсивность токов положительных кластерных ионов M_2X^+ и $M_3X_2^+$ по сравнению с результатами измерений из ячейки. Напротив, доля отрицательных кластерных ионов MX_2^- увеличивается по сравнению с долей ионов X^- . Важной отличительной особенностью масс-спектров в режиме свободной сублимации является регистрация ионов M_2^+ и иона Cl_2^- (в случае KCl), которые не обнаружены в спектрах эмиссии из ячейки.

Таблица 1. Масс-спектры термической эмиссии.

MX	T, K	Относительные интенсивности ионных токов							
		M ⁺	M ₂ ⁺	M ₂ X ⁺	M ₃ X ₂ ⁺	X ⁻	X ₂ ⁻	MX ₂ ⁻	
KCl	809	79		100	... ^a				ЭЯ, Чупка 1959
	846	57		100	0.2				ЭЯ, Кудин 1990
	867	100	0.34	0.37	... ^a				ОП
	1018	100	0.23	4.39	0.007				ОП
	1018					9.5		100	ЭЯ, Кудин 1990
KBr	840	100		92.9	... ^b				ЭЯ, Чупка 1959
	890	100		90	0.7				ЭЯ, Кудин 1973
	920	100	1.9	35.3	0.6				ОП
NaCl	899	58.2		100					ЭЯ, Чупка 1959
	896	100	2.4	3.3					ОП
CsI	837	35.7		100	0.52				ЭЯ, Sidorova 1979
	877	100	0.30	19.8	0.07				ОП
	877					28.9		100	ОП

Примечания. Обозначения ЭЯ и ОП относятся к измерениям эмиссии из эффузионной ячейки и с открытой поверхности, соответственно.

^a Наблюдался на пределе чувствительности. ^b 1 – 5 % от интенсивности тока ионов K₂Br⁺.

Для токов ионов M⁺, как наиболее интенсивных, были сняты температурные зависимости в широком диапазоне температур. В качестве примера на Рис. 1 и 2 приведены зависимости $\ln(I(K^+)) - 1/T$ для хлорида и бромида калия.

На рисунках проявляются две различные тенденции изменения токов

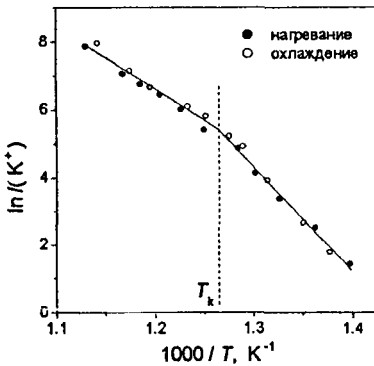


Рис. 1. Температурная зависимость тока ионов $^{39}\text{K}^+$ (произвольные единицы), сублимирующих с поверхности монокристалла KCl в режиме ТЭ.

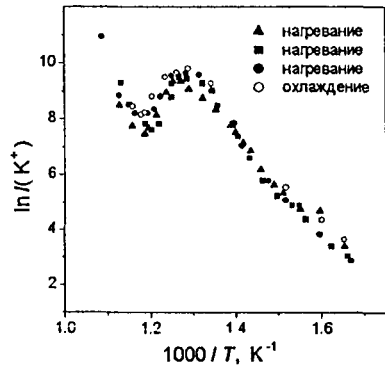


Рис. 2. Температурная зависимость тока ионов $^{39}\text{K}^+$ (произвольные единицы), сублимирующих с поверхности монокристалла KBr в режиме ТЭ.

эмиссии с температурой. Первая представлена на графике для KCl (Рис. 1) кривой с хорошо выраженным изломом. Аналогичный вид имеет зависимость $\ln(I(\text{Cs}^+) - 1/T$ для иодида цезия. Другая тенденция характеризуется кривой с экстремумами (Рис. 2). Подобная форма температурной зависимости наблюдается в случае NaCl и KBr для токов всех регистрируемых ионов (M^+ , M_2^+ и M_2X^+). Обе формы являются воспроизводимыми в циклах нагревания-охлаждения.

Следует отметить, что интенсивности ионных токов и их отношения претерпевали значительные изменения на начальной стадии испарения: при неизменной температуре кристалла наблюдалось экспоненциальное уменьшение токов во времени. Подобные изменения ионных токов, по всей вероятности, являются отражением развития поверхностной морфологии вследствие образования ямок травления термического происхождения. Количественные измерения при снятии масс-спектров и температурных зависимостей проводились после продолжительного испарения и стабилизации ионных токов.

Влияние поверхностного заряда на эффективность термоионной эмиссии. Интерпретация особенностей температурных зависимостей ионных токов основана на концепции поверхностного заряда, вытекающей из теории дефектов, и состоит в следующем.

Ясно, что явление термоионной эмиссии, связанное с переносом заряда, должно зависеть от электрических и стехиометрических свойств эмитирующей поверхности. В частности, энергия активации эмиссии ионов E_a должна включать величину $e\phi_s$, где ϕ_s — электрический потенциал поверхности, e — элементарный заряд. Кроме того, плотность эмиссионного тока должна быть пропорциональна концентрации ионов данного вида в положениях изломов ступеней испарения.

В ГЦМ зависимость величины ϕ_s от температуры в «примесном» (когда доминируют дефекты примесного происхождения) температурном интервале определяется выражением

$$\phi_s^{\text{II}} = -(g^- + kT \ln \alpha) / e, \quad (1)$$

где g^- — энергия Гиббса образования катионных вакансий; k — константа Больцмана; T — температура; α — доля неассоциированных катионных вакансий, определяемая как

$$\alpha = \chi / [1 + 12 \exp(-(g^- + \xi)/kT)], \quad (2)$$

где χ представляет полную мольную долю примесей двухвалентных металлов M^{2+} ; ξ — энергия Гиббса ассоциации ионов M^{2+} с катионными вакансиями. В «собственном» интервале температур, в котором дефекты термического происхождения преобладают над примесными, поверхностный потенциал равен:

$$\phi_s^{\text{I}} = (g^+ - g^-) / 2e, \quad (3)$$

где g^+ — энергия Гиббса образования анионных вакансий. В переходном интервале молярная доля дефектов Шоттки и потенциал поверхности определяются, соответственно, по уравнениям:

$$n = \alpha/2 + [(\alpha/2)^2 \exp(-g_s/kT)]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\phi_s = \phi_s^n \alpha/n + \phi_s^c \exp(-g_s/2kT)/n, \quad (5)$$

где g_s — энергия Гиббса образования пары Шоттки.

Если имеет место неравенство $g^+ > g^-$, то зависимость $\phi_s - T$ имеет вид, изображенный на Рис. 3(а). При этом изменение энергии активации термической эмиссии в интервале температур выше температуры T_k (так называемой knee temperature), определяемой как

$$T_k = -g_s/2k \ln \alpha, \quad (6)$$

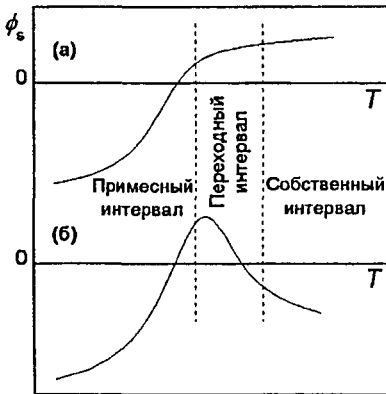


Рис. 3. Изменение поверхностного потенциала ϕ_s с температурой в случаях $g^+ < g^-$ (график (а)) и $g^+ > g^-$ (график (б)).

приведет к проявлению излома на зависимости $\ln I - 1/T$ (Рис. 1). На Рис. 3(б) изображен вид зависимости $\phi_s - T$ для $g^+ < g^-$. В этом случае при повторной смене знака заряда поверхности с «+» на «-» в достаточно узком температурном интервале реализуются условия, при которых может наблюдаться уменьшение плотности термоэмиссионного тока положительных ионов с увеличением температуры кристалла. Причиной падения эмиссионной активности является увеличение как энергии активации эмиссии, так и доли изломов ступеней, занятых анионами. Безусловно, дальнейшее увеличение температуры компенсирует влияние обоих вышеперечисленных факторов. Подобная интерпретация позволяет объяснить появление экстремумов на температурной зависимости термоионного тока (Рис. 2).

Из Рис. 1 и 2 видно, что форма кривой $\ln I - 1/T$, характерная для KCl и CsI, соответствует случаю $g^+ > g^-$, а для KBr и NaCl — $g^+ < g^-$. Иными словами, знак поверхностного заряда в собственном интервале температур положителен в первом случае и отрицателен во втором. В случае KCl и CsI по коэффициентам линейной регрессии определены значения температуры излома T_k и энергии активации эмиссии ионов K^+ и Cs^+ для интервалов температур выше и ниже T_k (Таблица 2). Для сравнения, теоретически ожидаемое значение T_k в случае KCl составляет 809 ± 17 К. Таким образом, наблюдаемая и расчет-

ная зависимость $\ln I - 1/T$ для KCl и CsI соответствует случаю $g^+ > g^-$, а для KBr и NaCl — $g^+ < g^-$. Иными словами, знак поверхностного заряда в собственном интервале температур положителен в первом случае и отрицателен во втором. В случае KCl и CsI по коэффициентам линейной регрессии определены значения температуры излома T_k и энергии активации эмиссии ионов K^+ и Cs^+ для интервалов температур выше и ниже T_k (Таблица 2). Для сравнения, теоретически ожидаемое значение T_k в случае KCl составляет 809 ± 17 К. Таким образом, наблюдаемая и расчет-

ная величины T_k согласуются в пределах погрешностей. Кроме того, согласно теории, разность между величинами E_a , определенными для собственного и примесного интервалов температур, должна быть приблизительно равна величине $h_S/2$ (h_S — энтальпия образования пары Шоттки). Из Таблицы 2 видно, что в случае KCl это приближенное равенство действительно имеет место. Для CsI разность энергий активации $E_a(\text{Cs}^+)$ меньше величины $h_S/2$, что можно объяснить существенным влиянием на кажущееся значение E_a температурной зависимости фактора заселенности изломов ступеней катионами.

Таблица 2. Энергии активации сублимации ионов, E_a , эВ

MX	T_k , К	E_a		$h_S/2$
		$T < T_k$	$T > T_k$	
KCl	792 ± 15	4.00 ± 0.17	2.69 ± 0.04	1.26
CsI	730 ± 15	2.16 ± 0.10	1.79 ± 0.05	$0.55 \div 1.13$

Особая форма температурной зависимости термоионного тока в случае $g^+ < g^-$ позволяет предложить оригинальный способ определения энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов Шоттки. В его основе лежит представление о том, что температура, при которой наблюдается максимум на кривой $I = f(T)$, соответствует температуре, при которой наблюдается максимум на кривой $\phi_s = f(T)$ (см. Рис. 3(б)). Тогда величины g^+ и g^- могут быть определены исходя из условия $d\phi_s / dT = 0$ с использованием известных значений h_S и s_S (s_S — энтропия образования пары Шоттки). Рассчитанные нами значения для KBr ($T = 795$ К) составили: $g^- = 0.96 \pm 0.03$ эВ и $g^+ = 0.90 \pm 0.03$ эВ; и для NaCl ($T = 920$ К): $g^- = 0.85 \pm 0.03$ эВ и $g^+ = 0.81 \pm 0.03$ эВ.

Кинетика ионно-молекулярных реакций на поверхности. По всей вероятности, кластерные ионы M_2X^+ , $M_3X_2^+$, MX_2^- и $M_2X_3^-$ образуются в результате поверхностных ионно-молекулярных реакций адмонов M^+ , X^- и адмолекул MX , M_2X_2 вблизи ступеней, и скорость реакций определяется концентрацией соответствующих частиц вблизи ступеней. Механизм образования ионных кластеров в результате отрыва цепочки ионов от ступени на поверхности менее вероятен, поскольку не позволяет объяснить изменение соотношений интенсивностей токов ионов $I(M_2X^+) / I(M^+)$ и $I(MX_2^-) / I(X^-)$ при переходе от режима эмиссии из эффузионной ячейки к режиму эмиссии с открытой поверхности.

Известно, что плотность поверхностного заряда неоднородна и максимальна в местах локализации структурных неоднородностей поверхности, а, именно, ступеней. Очевидно, что знак и величина избыточного заряда ступени играют ключевую роль в распределении адмонов вблизи ступени.

Исходя из характера зависимости $\phi_s = f(T)$ (Рис. 3(а)), можно заключить, что в случае KCl и CsI измерения токов положительных кластерных ионов

выполнены исключительно в собственном температурном интервале, в котором кулоновское взаимодействие адидонов M^+ с положительно заряженными ступенями приводит к их удалению от ступеней. Отсюда, вероятность образования кластеров M_2X^+ и $M_3X_2^+$ существенно снижается по сравнению с равновесными условиями, что и наблюдалось экспериментально. С другой стороны, взаимодействие отрицательных адидонов X^- с положительно заряженной ступенью приводит к увеличению концентрации этих адидонов непосредственно у ступени, увеличивая тем самым вероятность образования кластеров MX_2^- по сравнению с равновесными условиями, что также наблюдалось в эксперименте.

В случае KBr и $NaCl$ измерения проведены не только в собственном, но и в примесном интервале температур, что отражается на температурной зависимости константы скорости реакции ассоциации и приводит к проявлению специфических особенностей на температурной зависимости отношения токов ионов $I(M_2X^+) / I(M^+)$ (Рис. 4). Уменьшение этого отношения в переходном интервале температур сменяется резким ростом вследствие смены знака заряда поверхности на отрицательный. Линейный характер данной зависимости, полученной в режиме измерений с эффузионной ячейкой, объясняется тем, что фактор поверхностного заряда в этом случае отсутствует, и наклон линии в этих координатах определяется исключительно энтальпией гетерофазной ионо-молекулярной реакции.

Для объяснения механизма образования ионов M_2^+ и X_2^- наиболее вероятным является предположение об их происхождении на поверхности в результате диссоциации ионов M_2X^+ и MX_2^- . В случае кристаллов KBr и $NaCl$ аргументы в пользу этого предположения можно получить исходя из анализа температурных зависимостей отношения ионных токов $I(M_2^+) / I(M_2X^+)$, на которых наблюдается резкий максимум (Рис. 5). В качестве объяснения влияния величины поверхностного заряда и его знака на константу скорости реакции диссоциации ионов может служить гипотеза о том, что структура данных ионов претерпевает изменения, обусловленные именно изменением электрических свойств поверхности. В случае избыточного отрицательного заряда ступеней можно предположить, что ионы M_2X^+ , локализуясь на террасе вблизи ступеней, имеют либо линейную ($D_{\text{об}}$) структуру, либо угловую (C_{2v}) структуру, характеризующуюся большими значениями $\angle M-X-M$. В случае положительного заряда ступеней эти ионы локализуются на определенном удалении от ступеней, и энергетически более выгодной для них становится конфигурация C_{2v} , характеризующаяся малыми значениями $\angle M-X-M$. Это приводит, соответственно, к увеличению вероятности диссоциации ионов M_2X^+ . На основе данной гипотезы можно предположить, что максимум на зависимости $I(K_2^+) / I(K_2Br^+)$ — T соответствует области температур, в которой поверхно-

стный заряд положителен. Из этих же соображений отсутствие линий, соответствующих ионам M_2^+ в масс-спектрах термической эмиссии из эффузионной ячейки можно объяснить отсутствием в этом случае фактора поверхностного заряда.

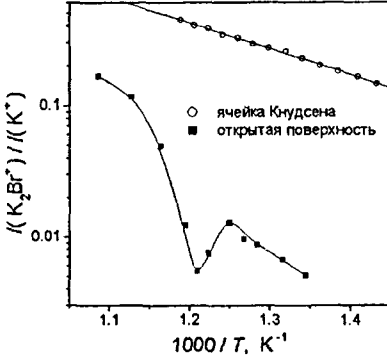


Рис. 4. Температурная зависимость отношения термоионных токов $I(^{39}K_2^{79}Br^+) / I(^{39}K^+)$ из ячейки Кнудсена и с открытой поверхности кристалла KBr .

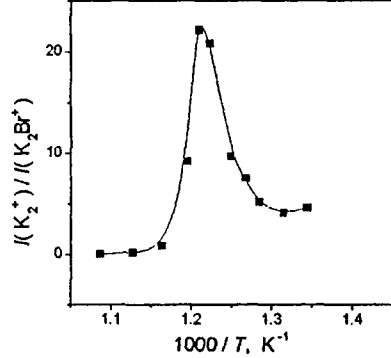


Рис. 5. Температурная зависимость отношения термоионных токов $I(^{39}K_2^+) / I(^{39}K_2^{79}Br^+)$.

Исследование молекулярной сублимации кристаллов выполнено в интервалах температур 790 — 900 К (KCl), 779 — 982 К ($NaCl$), 970 — 1070 К (LiF), 724 — 918 К (KBr) и 656 — 838 К (CsI). В масс-спектре ЭУ обнаружены перекрывающиеся заслонкой пики изотопов ионов M^+ , X^+ (только

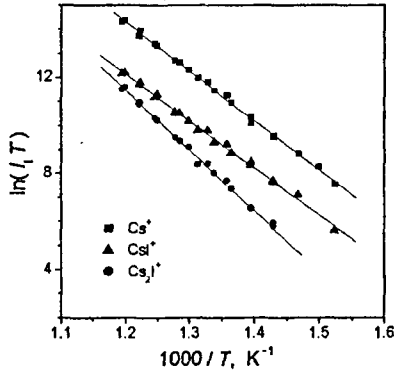


Рис. 6. Температурные зависимости ионных токов (произвольные единицы) в масс-спектре ЭУ из ячейки Кнудсена, содержащей CsI

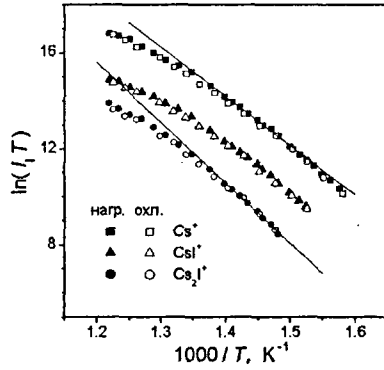


Рис. 7. Температурные зависимости ионных токов (произвольные единицы) в масс-спектре ЭУ с открытой поверхности монокристалла CsI .

Таблица 3. Масс-спектры ионизации электронным ударом

MX	T, К	E _и , эВ	Относительные интенсивности ионных токов						
			M ⁺	MX ⁺	X ⁺	M ₂ X ⁺	M ₂ ⁺	M ₃ X ₂ ⁺	
KCl	826	50	100	67		18			ОП
	910	75	100	16.8		21.4		0.06	ЭЯ, Berkowitz 1958
	833	20	100	... ^б		12			ЭЯ, Milne 1960
KBr	885	50	100	23.6	6.8	23.1			ОП
	884	75	100	28.6		22.3		0.09	ЭЯ, Berkowitz 1958
CsI	832	70	100	15.9	10.5	5.6	0.7		ЭЯ
	813	... ^а	100	83.9		13.5			ЭЯ, Акишин 1960
	833	21	100	84.5	0.26	14.2	0.35	1.7	ЭЯ, Viswanathan 1984
	820	70	100	14.5	9.8	5.3	0.06		ОП
NaCl	937	50	100	79.3		32.4			ОП
	869	... ^а	100	66.0		51.2 ^б			ОП, Lester 1968
	935	75	100	59.1		71.3		0.6	ЭЯ, Berkowitz 1958
	1002	40	100	60		52.1		0.88	ЭЯ, Горохов 1972
	930	20	100	72.7		90.9			ЭЯ, Milne 1960
LiF	1110	75	51.7	11.5		100		7.2	ЭЯ, Berkowitz 1958
	954	50	30.2	9.4		100		9.4	ЭЯ, Porter 1958
	1100	80	43.2	8.7		100		18.3	ЭЯ, Сидоров 1971
	1098	75	96.8	13.7		100		8.5	ЭЯ, Горохов 1972
	1078	18	36.4	12.9		100		12.0	ЭЯ, Grimley 1978
	1060	18	15.8	9.7		100		14.4	ОП
	1059	70	14.7	6.5		100		11.5	ОП

Примечания. ^а Не указана. ^б Наблюдался с достаточной интенсивностью для количественных измерений, но не был записан. ^в Без учета трансмиссионных коэффициентов квадрульного масс-фильтра.

жены перекрывающиеся заслонкой пики изотопов ионов M⁺, X⁺ (только для KBr и CsI), MX⁺, M₂X⁺, M₂⁺ (только для CsI) и M₃X₂⁺ (только для LiF). Относительные интенсивности ионных токов, пересчитанные на суммы изотопных разновидностей, приведены в Таблице 3. Там же приведены масс-спектры, полученные в экспериментах с эффузионной ячейкой. Приведенные данные позволяют заключить, что олигомеризация пара характерна и в условиях свободного испарения.

Температурные зависимости ионных токов в случае кристаллов KCl, NaCl, KBr и CsI измерялись для наиболее интенсивных ионов M⁺, MX⁺ и M₂X⁺. В качестве примера на Рис. 6 и 7 приведены зависимости $\ln(I_i T) - 1/T$ для ионов Cs⁺, CsI⁺ и Cs₂I⁺, измеренные в данной работе при сублимации из ячейки Кнудсена и с открытой поверхности, соответственно. Для всех кристаллов в случае сублимации с открытой поверхности ход экспериментальных точек для каждого типа ионов описывается линиями с выраженной кривизной.

Это указывает на зависимость коэффициента испарения от температуры. Теоретически этот эффект объясняется совокупностью факторов, связанных с морфологией поверхности, ее дефектной структурой и наличием примесей. Анализ этих факторов подробно проведен в диссертации.

Соотношение потоков мономерных и димерных (тримерных) молекул. В общем случае регистрируемый масс-спектр представляет собой перекрывающиеся индивидуальные масс-спектры мономеров и олигомеров. Согласно литературным данным, при расчете отношения потоков димерных и мономерных молекул для KCl, KBr и CsI можно пренебречь вкладом от димерных молекул в интенсивности токов ионов M^+ и $(MX)^+$. Тогда, с учетом сечений ионизации мономеров σ_M и димеров σ_D , это отношение равно

$$\frac{J_D}{J_M} = \frac{\sigma_M I(M_2X^+)}{\sqrt{2}\sigma_D [I(M^+) + I(MX^+)]} \quad (7)$$

В случаях NaCl и LiF при расчетах использовались известные из литературы значения коэффициентов масс-спектра (отношений парциальных сечений ионизации).

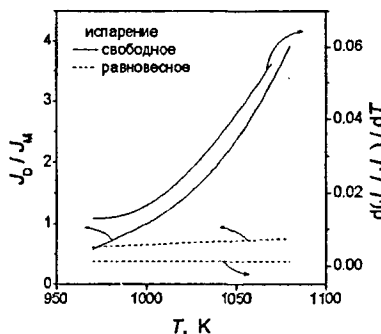


Рис. 8. Температурная зависимость отношения потоков «димер-мономер» и ее производная для случая LiF.

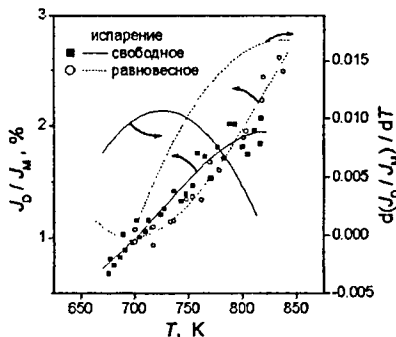


Рис. 9. Температурная зависимость отношения потоков «димер-мономер» и ее производная для случая CsI.

Результаты расчета величин J_D/J_M приведены в качестве примера для LiF и CsI на Рис. 8 и 9 вместе с аналогичными величинами для состояния термодинамического равновесия. Последние рассчитывались с использованием соответствующих термодинамических функций и энергий димеризации, а для CsI приведена зависимость $J_D/J_M - T$, измеренная в настоящей работе. На Рис. 8 и 9 показана также температурная зависимость скорости изменения соотношения потоков «димер-мономер» $d(J_D/J_M)/dT$. Обнаружено, что в состоянии свободной сублимации в случае LiF отношения как «димер-мономер», так и «тример-мономер» увеличиваются с возрастающей скоростью

по сравнению с аналогичными величинами в случае равновесного испарения. В случае NaCl производная $d(J_D / J_M) / dT$ возрастает, изменяя знак с «-» на «+» в переходной области температур. В случае же KCl, KBr и CsI на температурной зависимости производной в переходной области температур наблюдается максимум.

Различная форма кривых $d(J_D / J_M) / dT - T$, очевидно, является отражением изменений в скорости реакций ассоциации на поверхности кристалла. Согласно ТЛК модели, олигомерные частицы на поверхности могут образовываться по двум механизмам: 1) путем столкновения ионных пар вблизи ступеней испарения; 2) в результате отрыва с позиций изломов ступеней. Протекающие эти процессы может быть подвержено влиянию поля поверхностного заряда. Так, преимущественное заселение изломов ступеней ионами одного знака приведет к уменьшению энергии отрыва мономеров и димеров непосредственно от ступеней. Таким образом, можно прогнозировать увеличение скорости образования димеров по второму механизму, если для них уменьшение энергии связи будет более выраженным, чем для мономеров. Однако даже если избыточный заряд ступени приводит к обратному эффекту, т.е. сильнее уменьшается энергия связи мономеров, увеличение концентрации ионных пар в положении «у ступени» увеличит вероятность образования димеров по первому механизму.

На заключительных стадиях механизма сублимации (в частности, на стадиях поверхностной диффузии и десорбции) можно прогнозировать уменьшение скорости $d(J_D / J_M) / dT$ в результате взаимодействия молекул с заряженной поверхностью и соответствующего увеличения энергий активации для этих стадий. Данное утверждение вытекает из анализа поляризуемостей молекул. Из литературы известно, что свободные молекулы димеров ГЦМ обладают значительно более высокой поляризуемостью по сравнению с мономерами. Отсюда, при наличии поля поверхностного заряда, энергии активации диффузии и десорбции будут больше возрастать для димерных молекул. Таким образом, максимумы на зависимостях $d(J_D / J_M) / dT$ должны наблюдаться в переходном интервале температур, когда напряженность поля поверхностного заряда минимальна. Принимая во внимание существенное увеличение поляризуемости димеров ГЦМ с увеличением их молекулярной массы, сказанное дает основания предположить, что в случае LiF и NaCl увеличение скорости $d(J_D / J_M) / dT$ на стадии образования димеров превосходит уменьшение этой скорости на стадиях диффузии и десорбции, тогда как в случае KCl, KBr и CsI, по-видимому, наблюдается обратный эффект.

Фрагментация молекул MX. Степень фрагментации Φ молекул MX при их ионизации ЭУ определяется как

$$\Phi(MX) = \frac{I(M^+)}{I(MX^+) + I(M^+)}. \quad (8)$$

Температурная зависимость Φ может быть обусловлена изменением колебательного и вращательного возбуждения молекул. Расчеты, приведенные в литературе для молекул CsCl, показывают, что при повышении температуры должна увеличиваться вероятность переходов, приводящих к образованию устойчивых молекулярных ионов. Напротив, с увеличением вращательного возбуждения родительской молекулы MX следует ожидать увеличения степени фрагментации.

На Рис. 10 в качестве примера приведена экспериментальная зависимость степени фрагментации молекул KCl от температуры. Можно предположить, что причиной подобного изменения Φ с температурой является влияние электрических свойств поверхности кристалла. Для обоснования этой гипотезы была рассчитана температурная зависимость модуля вектора напряженности электрического поля поверхностного заряда, приведенная на Рис. 11. Из Рис. 10 и 11 видно, что корреляция зависимостей $\Phi—T$ и $E—T$ очень хорошая. Это подтверждает предположение о том, что поле поверхностного заряда вызывает появление «сверхтеплого» колебательно-вращательного возбуждения у молекул, сублимирующих с открытой поверхности кристалла, и, соответственно, изменение степени фрагментации молекул при ионизации ЭУ; причем экстремум на зависимости $\Phi(KCl)—T$ должен наблюдаться при так называемой изозлектрической температуре, когда $E = 0$.

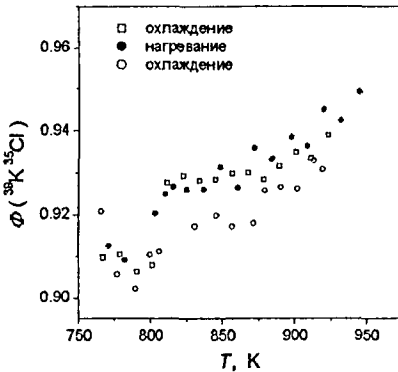


Рис. 10. Температурная зависимость степени фрагментации молекул KCl.

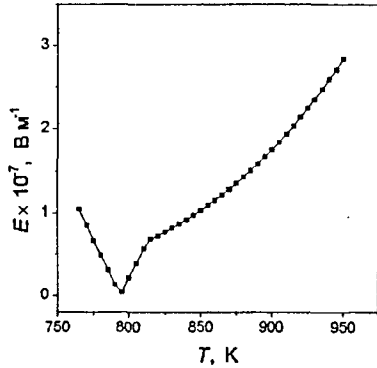


Рис. 11. Температурная зависимость напряженности поля поверхностного заряда, рассчитанная для кристалла KCl в приближении планарной модели.

Основные результаты и выводы:

1. Впервые масс-спектрометрическим методом изучена кинетика молекулярной и ионной сублимации монокристаллов: KCl, KBr, NaCl, CsI и LiF.
2. Обнаружены существенные различия между составами ионных (как положительных, так и отрицательных) пучков, испускаемых из эффузионной ячейки и с поверхности свободно испаряющегося монокристалла. Дано объяснение этих различий с позиций TLK модели и концепции поверхностного заряда. Предложены и проанализированы механизмы ионно-молекулярных реакций на поверхности сублимирующих кристаллов.
3. Измерены температурные зависимости токов ТЭ положительных ионов. Определены энергии активации эмиссии. В случае NaCl и KBr впервые обнаружен экстремальный характер зависимости токов ионов M^+ , M_2^+ и M_2X^+ от температуры.
4. Предложен новый метод определения знака поверхностного заряда для ГЦМ в собственной области температур, основанный на анализе формы температурной зависимости токов термоионной эмиссии. Установлено, что этот заряд положителен в случаях KCl и CsI и отрицателен в случаях NaCl и KBr.
5. Предложен новый метод определения энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов в ГЦМ.
6. Изучены температурные зависимости ионных токов, полученных в режиме ЭУ. Выявлена и интерпретирована существенная температурная зависимость коэффициентов испарения ГЦМ.
7. Установлено, что олигомеризация пара ГЦМ является характерным явлением и в условиях свободного испарения. Обнаружено, что отношение "олигомер-мономер" в молекулярных пучках с открытой поверхности отличается как по величине, так и по характеру температурной зависимости от данного отношения в случае равновесной сублимации. Проанализирована кинетика реакций олигомеризации на поверхности кристаллов.
8. Исследованы температурные зависимости степени фрагментации молекулярных пучков при ионизации ЭУ. Обнаружена их корреляция с температурными зависимостями напряженности поля поверхностного заряда и обосновано влияние поля на энергию колебательного и вращательного возбуждения десорбирующихся молекул.

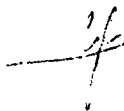
Основной материал диссертации изложен в следующих работах:

1. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S. Influence of surface charge and surface structure on the molecular and ionic sublimation of KCl single crystal. // Applied Surface Science. 1998. V. 126. P. 185–197.
2. Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., and Munir Z.A. Mass-Spectrometric

- Observations of Enhanced Rate of Association Reactions: $n\text{LiF} = \text{Li}_n\text{F}_n$ ($n = 2,3$) at LiF Single Crystal Surfaces. // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 1999. V. 7, N. 2. P. 113–118.
3. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., and Munir Z.A. Influence of Surface Charge Field on the Electron Impact Fragmentation Pattern of KCl Molecules in the Free Surface Vaporization of Single Crystals. // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2000. V. 194. P. 69–73.
 4. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S. and Munir Z.A. Determination of the sign of the intrinsic surface charge in alkali halides from ionic sublimation measurements. // *Surface Science*. 2000. V. 458. P. 106–112.
 5. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Влияние поверхностного электрического заряда на кинетику сублимации монокристалла хлорида калия. // В сб. материалов XXXV Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск 1997, 21 – 25 апреля. С. 80–81.
 6. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Влияние электрических свойств поверхности на скорость испарения монокристалла хлорида калия. // В сб. тезисов докладов Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов 25 – 26 июня 1997 г. С. 78–79.
 7. Бутман М.Ф., Смирнов А.А., Кудин Л.С. Масс-спектрометрическое исследование кинетики молекулярной и ионной сублимации монокристалла KCl. // В сб. тезисов докладов I Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Химия-97). 15 – 25 сентября 1997 г. Иваново, ИГХТА. С. 20–21.
 8. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Масс-спектрометрическое исследование молекулярной и ионной сублимации монокристалла иодида цезия. // В сб. тезисов докладов II Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Химия-99). 11 – 13 мая 1997 г. Иваново, ИГХТА. С. 73–74.
 9. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Исследование электрических свойств поверхности монокристалла бромид калия методом ионной сублимации. // там же. С. 83.
 10. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Влияние поверхностного заряда на кинетику ионной сублимации кристаллов KCl и KBr. // В сб. материалов итоговой научной конференции Ивановского Государственного Университета «Молекулярная физика неравновесных систем». 3 февраля 1998 г. Иваново, ИвГУ. С. 9.
 11. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Особенности фрагментации электронным ударом молекул, сублимирующих с поверхности монокристаллов

- KCl и KBr. // В сб. материалов I Всероссийской научной конференции «Молекулярная физика неравновесных систем». 17 – 20 мая 1999 г. Иваново, ИвГУ. С. 114.
12. Смирнов А.А., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Наблюдение увеличения скорости реакций ассоциации $n\text{LiF} = \text{Li}_n\text{F}_n$ ($n = 2,3$) на поверхности монокристалла LiF в случае свободного испарения по сравнению с равновесными условиями. // В сб. материалов II Всероссийской научной конференции «Молекулярная физика неравновесных систем». 29 мая – 1 июня 2000 г. Иваново, ИвГУ. С. 179–180.
13. Butman M.F., Smirnov A.A., and Kudin L.S. Influence of surface charge on the molecular and ionic sublimation of KCl and NaCl single crystals. // Abstracts of the 193rd Meeting of the Electrochemical Society. May 3 – 8, 1998. San Diego. Symposium O1– No. 838.
14. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., and Munir Z.A. Mass spectrometric study of the molecular and ionic sublimation of alkali halide single crystals. // Abstracts of the 10th International IUPAC Conference “High temperature materials chemistry”. April 10 – 14, 2000. Julich. V. 10, A16, P. 102.

Ответственный за выпуск



Смирнов А.А.

Лицензия ЛР № 020459 от 10.04.97. Подписано в печать 9.10.00.

Формат бумаги 60x84/16. Уч. изд. л. 1. Тираж 80 экз. Заказ № 91.

Ивановский государственный химико-технологический университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании

кафедры экономики и финансов.

г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 14.